

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 2 8 日
Date of Application:

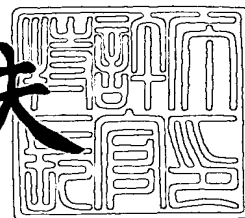
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 5 2 5 8 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 2 5 8 8]

出 願 人 日 本 電 気 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 8 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 6 3 9 5 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 34601824

【提出日】 平成15年 2月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 宇津木 功二

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 草地 雄樹

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 山崎 伊紀子

【特許出願人】

 【識別番号】 000004237

 【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100110928

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 速水 進治

 【電話番号】 03-3461-3687

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2002-250441

 【出願日】 平成14年 8月29日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 138392

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0110433

【プルーフの要否】 要

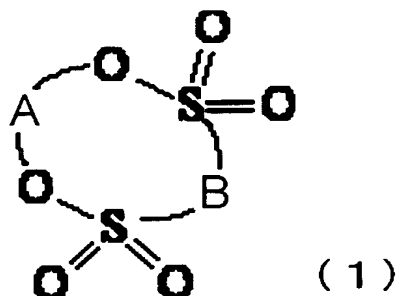
【書類名】 明細書

【発明の名称】 二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非プロトン性溶媒と、下記一般式（1）で示される化合物とを含む二次電池用電解液。

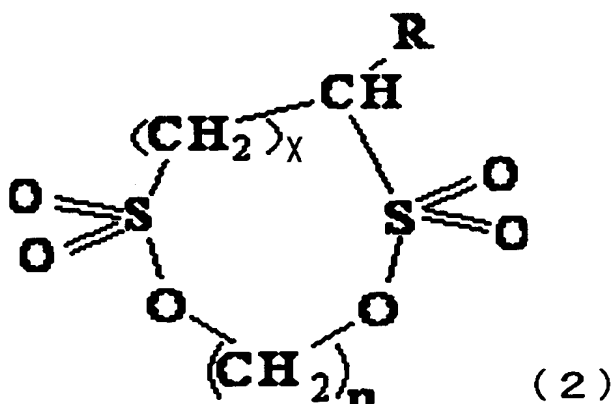
【化 1】



（ただし、上記一般式（1）において、Aは、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基、カルボニル基、スルフィニル基、置換もしくは無置換の炭素数1～6のフルオロアルキレン基、エーテル結合を介してアルキレン単位またはフルオロアルキレン単位が結合した炭素数2～6の2価の基を示し、Bは置換もしくは無置換のアルキレン基を示す。）

【請求項 2】 請求項 1 に記載の二次電池用電解液において、前記一般式（1）で示される化合物が下記一般式（2）で示される環式ジスルホン酸エステルであることを特徴とする二次電池用電解液。

【化 2】

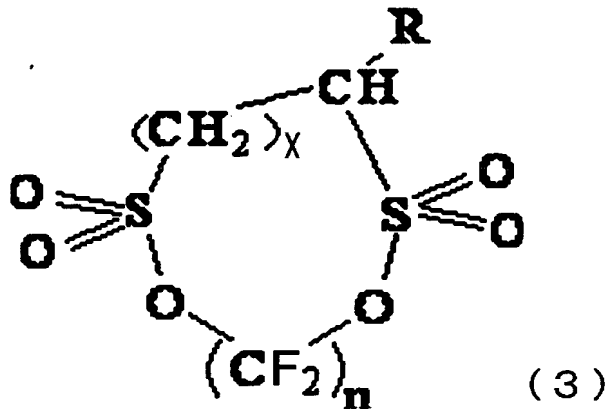


（ただし、上記一般式（2）において、xは0または1であり、nは1以上5以

下の整数である。また、Rは水素原子、メチル基、エチル基またはハロゲン原子を示す。)

【請求項 3】 請求項 1 に記載の二次電池用電解液において、前記一般式 (1) で示される化合物が下記一般式 (3) で示される環式ジスルホン酸エステルであることを特徴とする二次電池用電解液。

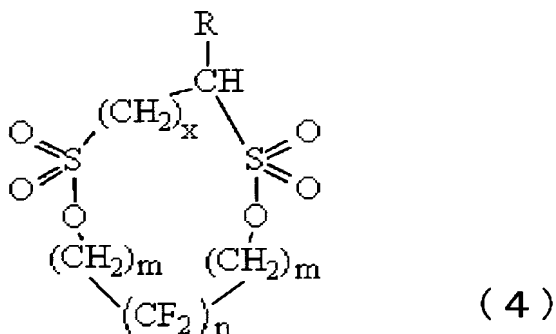
【化 3】



(ただし、上記一般式 (3) において、x は 0 または 1 であり、n は 1 以上 5 以下の整数である。また、R は水素原子、メチル基、エチル基またはハロゲン原子を示す。)

【請求項 4】 請求項 1 に記載の二次電池用電解液において、前記一般式 (1) で示される化合物が下記一般式 (4) で示される環式ジスルホン酸エステルであることを特徴とする二次電池用電解液。

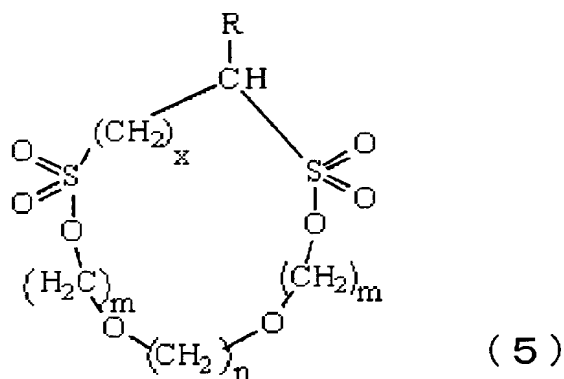
【化 4】



(ただし、上記一般式 (4) において、x は 0 または 1 であり、m は 1 または 2 であり、n は 1 以上 4 以下の整数である。また、R は水素原子、メチル基、エチル基またはハロゲン原子を示す。)

【請求項 5】 請求項 1 に記載の二次電池用電解液において、前記一般式 (1) で示される化合物が下記一般式 (5) で示される環式ジスルホン酸エステルであることを特徴とする二次電池用電解液。

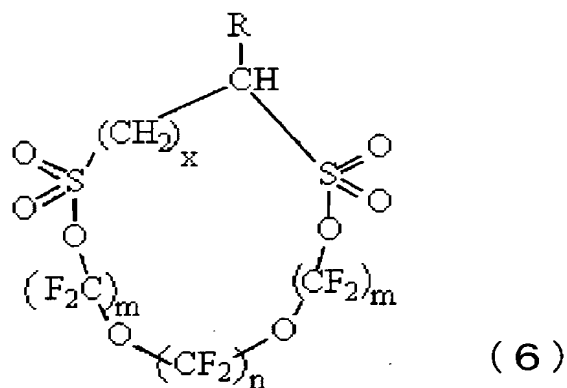
【化 5】



(ただし、上記一般式 (5) において、 x は 0 または 1 であり、 m は 1 または 2 であり、 n は 1 以上 4 以下の整数である。また、 R は水素原子、メチル基、エチル基またはハロゲン原子を示す。)

【請求項 6】 請求項 1 に記載の二次電池用電解液において、前記一般式 (1) で示される化合物が下記一般式 (6) で示される環式ジスルホン酸エステルであることを特徴とする二次電池用電解液。

【化 6】

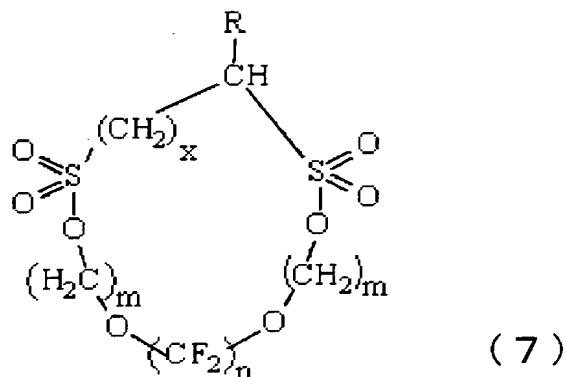


(ただし、上記一般式 (6) において、 x は 0 または 1 であり、 m は 1 または 2 であり、 n は 1 以上 4 以下の整数である。また、 R は水素原子、メチル基、エチル基またはハロゲン原子を示す。)

【請求項 7】 請求項 1 に記載の二次電池用電解液において、前記一般式 (

1) で示される化合物が下記一般式 (7) で示される環式ジスルホン酸エステルであることを特徴とする二次電池用電解液。

【化 7】

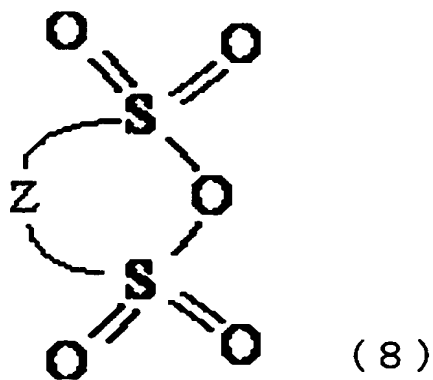


(ただし、上記一般式 (7) において、 x は 0 または 1 であり、 m は 1 または 2 であり、 n は 1 以上 4 以下の整数である。また、 R は水素原子、メチル基、エチル基またはハロゲン原子を示す。)

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の二次電池用電解液において、前記一般式 (1) で示される化合物に加え、さらに一以上のスルホニル基を有する化合物を含むことを特徴とする二次電池用電解液。

【請求項 9】 請求項 8 に記載の二次電池用電解液において、前記スルホニル基を有する化合物として下記一般式 (8) で示される化合物を含むことを特徴とする二次電池用電解液。

【化 8】

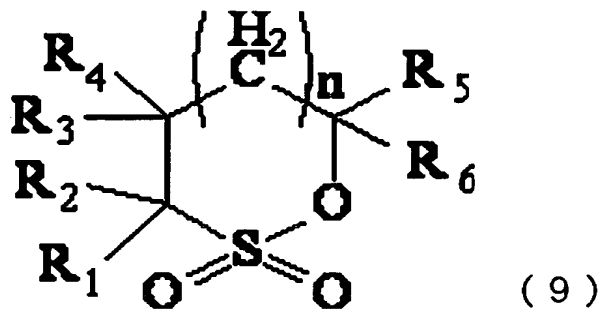


(ただし、上記一般式 (8) において、 Z は、炭素数 2 以上 4 以下の置換または無置換のアルキレン基、炭素数 2 以上 4 以下の置換または無置換のアルケニレン

基、置換または無置換の芳香族環、置換または無置換の複素環を示す。)

【請求項 10】 請求項 8 に記載の二次電池用電解液において、前記スルホン基を有する化合物として下記一般式 (9) で示されるスルトン化合物を含むことを特徴とする二次電池用電解液。

【化 9】



(ただし、上記一般式 (9) において、n は 0 以上 2 以下の整数である。また、 $R_1 \sim R_6$ は、水素原子、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、炭素数 3 以上 6 以下のシクロアルキル基、炭素数 6 以上 12 以下のアリール基から独立に選択される。)

【請求項 11】 請求項 1 乃至 10 いずれかに記載の二次電池用電解液において、イミドアニオンおよび遷移金属イオンを含むことを特徴とする二次電池用電解液。

【請求項 12】 請求項 1 乃至 11 いずれかに記載の二次電池用電解液において、イミドアニオンと遷移金属とからなる金属錯体を含むことを特徴とする二次電池用電解液。

【請求項 13】 請求項 11 または 12 に記載の二次電池用電解液において、前記遷移金属イオンがランタノイド系遷移金属イオンであることを特徴とする二次電池用電解液。

【請求項 14】 請求項 13 に記載の二次電池用電解液において、前記ランタノイド系遷移金属イオンがユーロピウムイオン、ネオジウムイオン、エルビウムイオンまたはホルミウムイオンのいずれかを含むことを特徴とする二次電池用電解液。

【請求項 15】 請求項 11 乃至 14 いずれかに記載の二次電池用電解液に

において、前記イミドアニオンが $-N(C_nF_{2n+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$ （ただし、 n 、 m は独立した1以上6以下の自然数である。）で示されることを特徴とする二次電池用電解液。

【請求項16】 請求項11乃至15いずれかに記載の二次電池用電解液において、イミドアニオンまたはその金属錯体が電解液全体の0.005wt%以上10wt%以下含まれることを特徴とする二次電池用電解液。

【請求項17】 請求項1乃至16いずれかに記載の二次電池用電解液において、前記一般式(1)に示される化合物が、電解液全体の0.005wt%以上10wt%以下含まれることを特徴とする二次電池用電解液。

【請求項18】 請求項1乃至17いずれかに記載の二次電池用電解液において、ビニレンカーボネートまたはその誘導体を含むことを特徴とする二次電池用電解液。

【請求項19】 請求項1乃至18いずれかに記載の二次電池用電解液において、前記非プロトン性溶媒が、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類および前記いずれかの化合物のフッ素誘導体、からなる群から選択された一以上の溶媒を含むことを特徴とする二次電池用電解液。

【請求項20】 請求項1乃至19いずれかに記載の二次電池用電解液において、リチウム塩として、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、および $LiN(C_nF_{2n+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$ （ n 、 m は自然数）、からなる群から選択された一以上の物質を含むことを特徴とする二次電池用電解液。

【請求項21】 少なくとも正極と負極を備えた二次電池において、請求項1乃至20いずれかに記載の二次電池用電解液を含むことを特徴とする二次電池。

【請求項22】 請求項21に記載の二次電池において、正極活物質としてリチウム含有複合酸化物を含むことを特徴とする二次電池。

【請求項23】 請求項21または22に記載の二次電池において、負極活物質として、リチウムを吸蔵、放出できる材料、リチウム金属、リチウムと合金

を形成しうる金属材料、および酸化物材料、からなる群から選択される一または二以上の物質を含むことを特徴とする二次電池。

【請求項 24】 請求項 23 に記載の二次電池において、前記負極活物質が炭素材料を含むことを特徴とする二次電池。

【請求項 25】 請求項 24 に記載の二次電池において、前記炭素材料が黒鉛であることを特徴とする二次電池。

【請求項 26】 請求項 24 に記載の二次電池において、前記炭素材料が非晶質炭素であることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

負極に炭素材料、酸化物、リチウム合金またはリチウム金属を用いた非水電解液リチウムイオンまたはリチウム二次電池は、高いエネルギー密度を実現できることから携帯電話、ノートパソコン用などの電源として注目されている。

【0003】

この二次電池において、負極の表面には表面膜、保護膜、SEI (Solid Electrolyte Interface: 固体電解質界面) または皮膜等と呼ばれる膜 (以下、表面膜) が生成することが知られている。この表面膜は、充放電効率、サイクル寿命、安全性に大きな影響を及ぼすことから負極の高性能化には表面膜の制御が不可欠であることが知られている。炭素材料、酸化物材料についてはその不可逆容量の低減が必要であり、リチウム金属、合金負極においては充放電効率の低下とデンドライト (樹枝状結晶) 生成による安全性の問題を解決する必要がある。

【0004】

これらの課題を解決する手法として様々な手法が提案されてきている。たとえば、リチウム金属またはリチウム合金の表面に、化学反応を利用してフッ化リチ

ウム等からなる皮膜層を設けることによってデンドライトの生成を抑制することが提案されている。

【0005】

特許文献1には、フッ化水素酸を含有する電解液にリチウム負極を曝し、負極をフッ化水素酸と反応させることによりその表面をフッ化リチウムの膜で覆う技術が開示されている。フッ化水素酸は、 LiPF_6 および微量の水の反応により生成する。一方、リチウム負極表面には、空気中での自然酸化により水酸化リチウムや酸化リチウムの表面膜が形成されている。これらが反応することにより、負極表面にフッ化リチウムの表面膜が生成するのである。しかしながら、このフッ化リチウム膜は、電極界面と液との反応を利用して形成されるものであり、副反応成分が表面膜中に混入しやすく、均一な膜が得られにくい。また、水酸化リチウムや酸化リチウムの表面膜が均一に形成されていない場合や一部リチウムがむきだしになっている部分が存在する場合もあり、これらの場合には均一な薄膜の形成ができないばかりか、水やフッ化水素等とリチウムが反応することによる安全性の問題が生じる。また、反応が不十分であった場合には、フッ化物以外の不要な化合物成分が残り、イオン伝導性の低下を招く等の悪影響が考えられる。さらに、このような界面での化学反応を利用してフッ化物層を形成する方法では、利用できるフッ化物や電解液の選択幅が限定され、安定な表面膜を歩留まり良く形成することは困難であった。

【0006】

特許文献2では、アルゴンとフッ化水素の混合ガスとアルミニウム－リチウム合金とを反応させ、負極表面にフッ化リチウムの表面膜を得ている。しかしながら、リチウム金属表面にあらかじめ表面膜が存在する場合、特に複数種の化合物が存在する場合には反応が不均一になり易く、フッ化リチウムの膜を均一に形成することが困難である。このため、十分なサイクル特性のリチウム二次電池を得ることが困難となる。

【0007】

特許文献3には、均一な結晶構造すなわち(100)結晶面が優先的に配向しているリチウムシートの表面に、岩塩型結晶構造を持つ物質を主成分とする表面

皮膜構造を形成する技術が開示されている。こうすることにより、均一な析出溶解反応すなわち電池の充放電を行うことができ、リチウム金属のデンドライト析出を抑え、電池のサイクル寿命が向上できるとされている。表面膜に用いる物質としては、リチウムのハロゲン化物を有していることが好ましく、 LiCl 、 LiBr 、 LiI より選ばれる少なくとも一種と、 LiF との固溶体を用いることが好ましいと述べられている。具体的には、 LiCl 、 LiBr 、 LiI の少なくとも一種と、 LiF との固溶体皮膜を形成するために、押圧処理（圧延）により作製した（100）結晶面が優先的に配向しているリチウムシートを、塩素分子もしくは塩素イオン、臭素分子もしくは臭素イオン、ヨウ素分子もしくはヨウ素イオンのうち少なくとも一種とフッ素分子もしくはフッ素イオンを含有している電解液に浸すことにより非水電解質電池用負極を作製している。この技術の場合、圧延のリチウム金属シートを用いており、リチウムシートが大気中に曝され易いため表面に水分などに由来する皮膜が形成され易く、活性点の存在が不均一となり、目的とした安定な表面膜を作ることが困難となり、デンドライトの抑制効果は必ずしも充分に得られなかった。

【0008】

また、直井等は、第68回電気化学会（2000年9月、千葉工業大学、講演番号：2A24）、第41回電池討論会（2000年11月、名古屋国際会議場、講演番号1E03）の学会発表で、ユーロピウム等のランタノイド系遷移金属とイミドアニオンの錯体のリチウム金属負極への効果について報告している。ここでは、プロピレンカーボネートまたはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンの混合溶媒にリチウム塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を溶解させた電解液に、さらに $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ を添加剤として添加し、電解液中に浸漬された Li 金属上に $\text{Eu}[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_2$ 錯体からなる表面膜を形成している。この方法は、サイクル寿命の改善にある程度の効果があるが、十分とはいえなかった。また、電解質として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ をなどの比較的高価なリチウムイミド塩を用いることが必須であり、これ以外のリチウム塩（たとえば一般的に LiPF_6 ）遷移金属および CF_3SO_3^- - F_3S イオンからなる錯体を添加しても、遷移金属およびイミドアニオンからなる錯体は形成されないため、サ

イクル特性は改善されない。さらにリチウムイミド塩を電解質として用いる場合、 LiPF_6 などを用いる場合と比較して電解液の抵抗が高くなるため電池の内部抵抗が上昇するという課題を有していた。

【0009】

また、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る黒鉛や非晶質炭素等の炭素材料を負極として用いた場合、容量および充放電効率の向上に係る技術が報告されている。

【0010】

特許文献4では、アルミニウムで炭素材料を被覆した負極が提案されている。これにより、リチウムイオンと溶媒和した溶媒分子の炭素表面での還元分解が抑制され、サイクル寿命の劣化を抑えられるとされている。ただし、アルミニウムが微量の水と反応してしまうため、サイクルを繰り返すと急速に容量が低下するという課題を有している。

【0011】

また、特許文献5では、炭素材料の表面をリチウムイオン伝導性固体電解質の薄膜を被覆した負極が提示されている。これにより、炭素材料を使用した際に生じる溶媒の分解を抑制し、特に炭酸プロピレンを使用できるリチウムイオン二次電池を提供できるとしている。しかしながら、リチウムイオンの挿入、脱離時の応力変化により固体電解質中に生じるクラックが特性劣化を導く。また、固体電解質の結晶欠陥等の不均一性により、負極表面において均一な反応が得られずサイクル寿命の劣化につながる。

【0012】

また、特許文献6では、負極がグラファイトを含む材料からなり、電解液として環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ前記電解液中に0.1wt%以上4wt%以下の1,3-プロパンスルトンおよび／または1,4-ブタンスルトンを含んだ二次電池が開示されている。ここで、1,3-プロパンスルトンや1,4-ブタンスルトンは、炭素材料表面での不働態皮膜形成に寄与し、天然黒鉛や人造黒鉛などの活性で高結晶化した炭素材料を不働態皮膜で被覆し、電池の正常な反応を損なうことなく電解液の分解を抑制する効果を有す

るものと考えられている。しかしながら、この方法では十分な皮膜効果が得られず、溶媒分子またはアニオンの分解による電荷が不可逆容量成分として現れ、初回充放電効率の低下を導くという課題を有していた。また、生成した皮膜成分の抵抗が高く、特に高温下では経時、保存における抵抗の上昇率が高いという欠点があった。

【0013】**【特許文献1】**

特開平7-302617号公報

【特許文献2】

特開平8-250108号公報

【特許文献3】

特開平11-288706号公報

【特許文献4】

特開平5-234583号公報

【特許文献5】

特開平5-275077号公報

【特許文献6】

特開2000-3724号公報

【0014】**【発明が解決しようとする課題】**

以上のように、従来の技術では電池特性の向上、特に充放電効率または保存時の抵抗上昇の抑制に対する十分な効果が得られておらず、次のような課題を有していた。

【0015】

負極表面に生成する表面膜は、その性質によって充放電効率、サイクル寿命、安全性に深く関わっているが、その膜の制御を長期にわたって行える手法はまだ存在していない。たとえば、リチウムやその合金からなる層の上にリチウムハロゲン化物またはガラス状酸化物からなる表面膜を形成した場合、初期使用時にはデンドライトの抑制効果が一定程度得られるものの、繰り返し使用していると、

表面膜が劣化して保護膜としての機能が低下する。これは、リチウムやその合金からなる層は、リチウムを吸蔵・放出することにより体積変化する一方、その上部に位置するリチウムハロゲン化物等からなる被膜は体積変化がほとんどないため、これらの層およびこれらの界面に内部応力が発生することが原因と考えられる。このような内部応力が発生することにより、特にリチウムハロゲン化物等からなる表面膜の一部が破損し、デンドライトの抑制機能が低下するものと考えられる。

【0016】

また、黒鉛等の炭素材料に関しては、十分な皮膜効果が得られず、十分な皮膜効果が得られず、溶媒分子またはアニオンの分解による電荷が不可逆容量成分として現れ、初回充放電効率の低下を導く。また、このとき生じた膜の組成、結晶状態、安定性等がその後の効率、サイクル寿命、抵抗および抵抗上昇に大きな影響を及ぼす。さらに黒鉛や非晶質炭素負極に存在する微量の水分による電解液の溶媒の分解を促進していた。黒鉛や非晶質炭素負極を用いる場合には、水分子の除去も行う必要もある。

【0017】

このように負極表面に生成する皮膜は、その性質によって充放電効率、サイクル寿命、抵抗上昇、安全性等に深く関わっているが、その膜の制御を長期にわたって行える手法はまだ存在しておらず、負極に安定で十分な充放電効率を導く皮膜を形成させる電解液の開発が望まれていた。

【0018】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、二次電池の電解液の溶媒の分解を抑制する技術を提供することにある。また、本発明の別の目的は、二次電池のサイクル寿命を向上させる技術を提供することにある。また、本発明の別の目的は、二次電池の抵抗上昇の抑制や、容量維持率の向上等の保存特性を優れたものとする技術を提供することにある。

【0019】

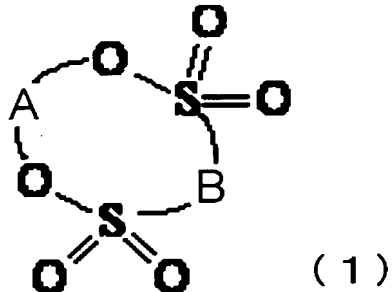
【課題を解決するための手段】

本発明によれば、非プロトン性溶媒と、下記一般式（1）で示される化合物と

を含む二次電池用電解液が提供される。

【0020】

【化10】



【0021】

(ただし、上記一般式(1)において、Aは、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基、カルボニル基、スルフィニル基、置換もしくは無置換の炭素数1～6のフルオロアルキレン基、エーテル結合を介してアルキレン単位またはフルオロアルキレン単位が結合した炭素数2～6の2価の基を示し、Bは置換もしくは無置換のアルキレン基を示す。)

【0022】

本発明に係る二次電池用電解液は、上記一般式(1)で示される化合物を含む。上記一般式(1)で示される化合物は、電池の電極界面における不働態皮膜形成に寄与し、結果として溶媒分子の分解を抑制する。また、正極がマンガンを含む酸化物の場合、マンガンの溶出を抑え、また溶出したマンガンが負極に付着することを防ぐ。よって本発明に係る二次電池用電解液を二次電池に用いることにより、負極に皮膜を形成し、またマンガンなどの溶出に対する影響を緩和できるなどの効果より、二次電池のサイクル特性を向上することができ、かつ抵抗上昇を抑制できる。

【0023】

なお、上記一般式(1)において、Aの炭素数は、環を構成する炭素の数を指し、側鎖に含まれる炭素の数は含まれない。Aが置換もしくは無置換の炭素数1～6のフルオロアルキレン基である場合、Aはメチレン単位とフルオロメチレン単位とを有していてもよいし、フルオロメチレン単位のみを有していてもよい。

また、エーテル結合を介してアルキレン単位またはフルオロアルキレン単位が結合している場合、アルキレン単位同士が結合していてもよいし、フルオロアルキレン単位同士が結合していてもよいし、また、アルキレン単位とフルオロアルキレン単位とが結合していてもよい。

【0024】

本発明の二次電池用電解液において、イミドアニオンおよび遷移金属イオンを含む構成とすることができる。こうすることにより、イミドアニオンと遷移金属との金属錯体が負極表面に形成される。また、イミドアニオンと遷移金属とからなる金属錯体を本発明の電解液に添加することもできる。添加した金属錯体自体或いはその反応物が電極表面に形成される。これらの皮膜形成は、二次電池のサイクル特性やガス発生、抵抗の上昇を抑制することができる。

【0025】

本発明によれば、少なくとも正極と負極を備えた二次電池であって、前記二次電池用電解液を含むことを特徴とする二次電池が提供される。本発明の二次電池は、電解液として上記一般式（１）で示される化合物を含む二次電池用電解液を含むため、サイクル特性、抵抗上昇率などの電池特性が改善されるものである。

【0026】

なお、本発明に係る二次電池用電解液は、溶媒に対し上記一般式（１）で示される化合物を溶解させる工程と、リチウム塩を溶解させる工程とを、含む製造方法により、簡便で安定的に製造される。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体的構成について図面を参照しながら説明する。本発明に係る電池はたとえば図１のような構造を有する。図１は、本実施形態に係る二次電池の負極集電体の厚さ方向の概略拡大断面図である。正極は、正極活物質を含有する層１２が正極集電体１１に成膜してなる。負極は、負極活物質を含有する層１３が負極集電体１４上に成膜してなる。これらの正極と負極は、電解液１５、および電解液１５の中の多孔質セパレータ１６を介して対向配置してある。多孔質セパレータ１６は、負極活物質を含有する層１３に対して略平行に配置されて

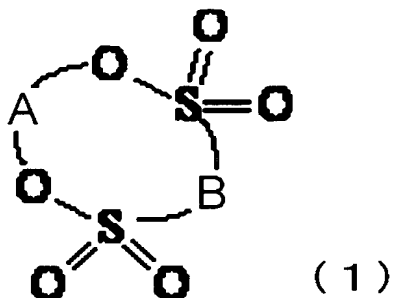
いる。

【0028】

電解液 15 は非プロトン性溶媒と、下記一般式 (1) で示される化合物とを含む。

【0029】

【化 11】



【0030】

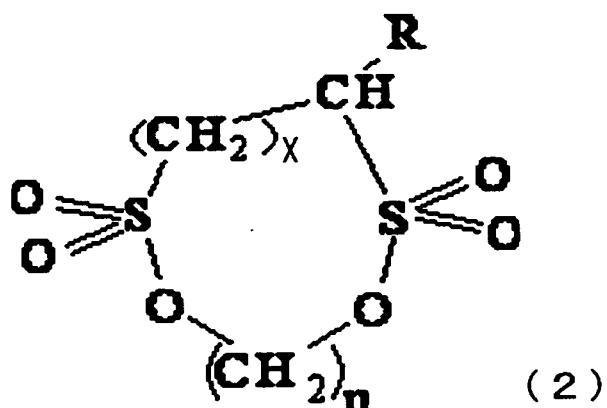
(ただし、上記一般式 (1) において、A は、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基、カルボニル基、スルフィニル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 6 のフルオロアルキレン基、エーテル結合を介してアルキレン単位またはフルオロアルキレン単位が結合した炭素数 2 ～ 6 の 2 価の基を示し、B は置換もしくは無置換のアルキレン基を示す。)

【0031】

上記一般式 (1) で示される化合物として、たとえば下記一般式 (2) ～ (7) で示される環式ジスルホン酸エステルを用いることができる。

【0032】

【化12】

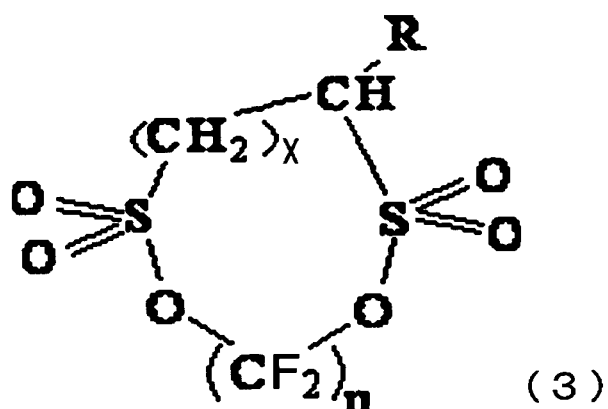


【0033】

(ただし、上記一般式(2)において、xは0または1であり、nは1以上5以下の整数である。また、Rは水素原子、メチル基、エチル基またはハロゲン原子を示す。)

【0034】

【化13】

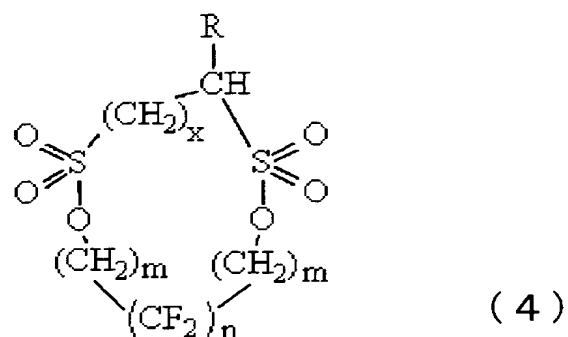


【0035】

(ただし、上記一般式(3)において、xは0または1であり、nは1以上5以下の整数である。また、Rは水素原子、メチル基、エチル基またはハロゲン原子を示す。)

【0036】

【化 14】

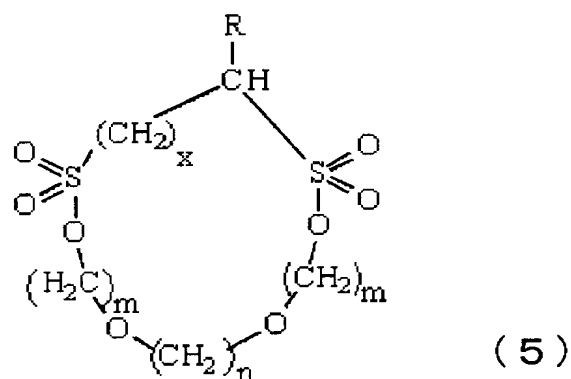


【0037】

(ただし、上記一般式 (4) において、 x は 0 または 1 であり、 m は 1 または 2 であり、 n は 1 以上 4 以下の整数である。また、 R は水素原子、メチル基、エチル基またはハロゲン原子を示す。)

【0038】

【化 15】

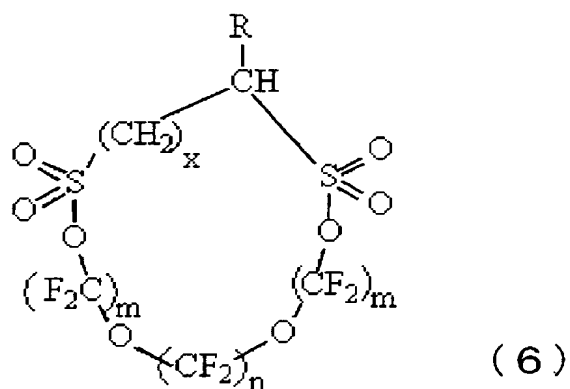


【0039】

(ただし、上記一般式 (5) において、 x は 0 または 1 であり、 m は 1 または 2 であり、 n は 1 以上 4 以下の整数である。また、 R は水素原子、メチル基、エチル基またはハロゲン原子を示す。)

【0040】

【化 16】

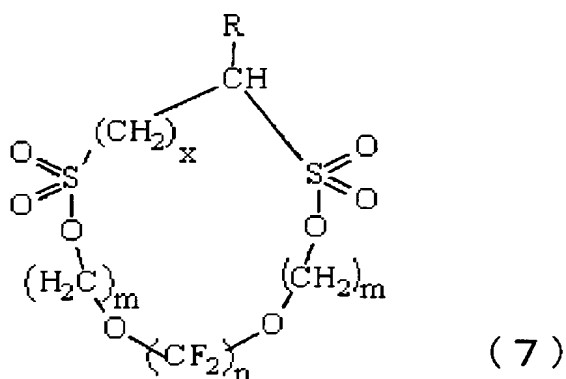


【0041】

(ただし、上記一般式 (6) において、 x は 0 または 1 であり、 m は 1 または 2 であり、 n は 1 以上 4 以下の整数である。また、 R は水素原子、メチル基、エチル基またはハロゲン原子を示す。)

【0042】

【化 17】



【0043】

(ただし、上記一般式 (7) において、 x は 0 または 1 であり、 m は 1 または 2 であり、 n は 1 以上 4 以下の整数である。また、 R は水素原子、メチル基、エチル基またはハロゲン原子を示す。)

【0044】

また、上記一般式 (1) で示される化合物の代表例を表 1 に具体的に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0045】

【表 1】

表 1

化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造
1		8		15	
2		9		16	
3		10		17	
4		11		18	
5		12		19	
6		13		20	
7		14			

【0046】

一般式(1)に示す化合物は、たとえば米国特許第4950768号、特公平5-44946号公報などに記載される製造方法を用いて得ることができる。

【0047】

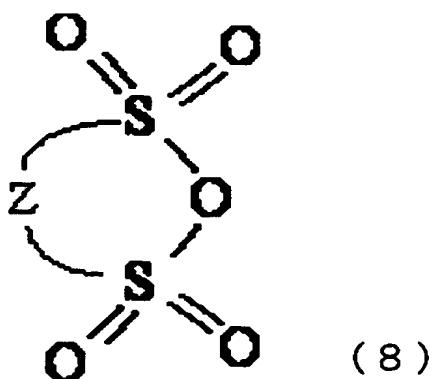
一般式(1)で示される化合物の電解液に占める割合は特に限定されないが、電解液全体の0.005～10wt%で含まれることが好ましい。一般式(1)で示される化合物の濃度を0.005wt%以上とすることにより、十分な皮膜効果を得ることができる。より好ましくは0.01wt%以上添加され、こうすることにより、電池特性をさらに向上させることができる。また、10wt%以下とすることにより、電解液の粘性の上昇、およびそれに伴う抵抗の増加を抑制することができる。より好ましくは5wt%以下添加され、こうすることにより、電池特性をさらに向上させることができる。

【0048】

電解液15は、上記一般式(1)で示される化合物に加え、さらに一以上のスルホニル基を有する化合物を含む構成とすることができる。好ましくは、下記一般式(8)で示される化合物を含むことができる。

【0049】

【化18】



【0050】

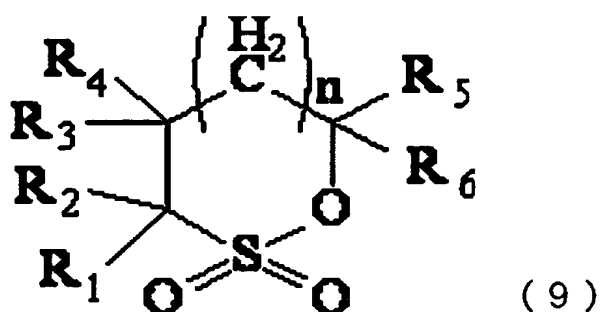
(ただし、上記一般式(8)において、Zは、炭素数2以上4以下の置換または無置換のアルキレン基、炭素数2以上4以下の置換または無置換アルケニレン基、置換または無置換の芳香族環、置換または無置換の複素環を示す。)

【0051】

また、下記一般式(9)で示されるスルトン化合物を含む構成とすることもできる。

【0052】

【化19】



【0053】

(ただし、上記一般式(9)において、nは0以上2以下の整数である。また、R₁～R₆は、水素原子、炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数3以上6以下のシクロアルキル基、炭素数6以上12以下のアリール基から独立に選択される。)

【0054】

一般式(1)に示す化合物に加え、一般式(8)、(9)で示されるスルホニル基を有する化合物を加えることにより、粘度の調整や複合効果による皮膜の安定性向上、溶媒分子の分解抑制効果、水分除去効果が大きくなる。

【0055】

スルホニル基を有する化合物としては、具体的には、スルホラン(特開昭60-154478号公報)、1,3-プロパンスルトンや1,4-ブタンスルトン(特開昭62-100948号公報、特開昭63-102173号公報、特開平11-339850号公報、特開2000-3724号公報)、アルカンスルホン酸無水物(特開平10-189041号公報)、γ-スルトン化合物(特開2000-235866号公報)、スルホレン誘導體(特開2000-294278号公報)などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0056】

上記一般式(1)に示される化合物に加え、さらにスルホニル化合物を電解液中に添加する場合、たとえば電解液中に0.005~10wt%となるよう添加することができる。0.005wt%以上とすることにより、負極表面において効果的に皮膜を形成することができる。より好ましくは0.01wt%以上とすることができる。また、10wt%以下とすることにより、スルホニル化合物の溶解性が維持され、また電解液の粘性上昇を抑制することができる。より好ましくは、5wt%以下とすることができる。

【0057】

電解液15は、非プロトン性溶媒に一般式(1)で示される化合物、および必要に応じてスルホニル基を有する化合物、リチウム塩や他の添加物を溶解または分散させることにより得られる。性質の異なる添加剤を混合させることにより、負極表面に性質の異なる皮膜を形成させるため、電池特性の向上に有効である。

【0058】

他の添加物として、電解液15は一般式(1)の化合物に加え、さらにイミドアニオンおよび遷移金属イオンを含むことができる。イミドアニオンと遷移金属とからなる金属錯体およびリチウム塩を含んでも良い。具体的には、イミド化合物と遷移金属化合物を溶解させ、さらに一般式(1)に示される化合物を溶解させる場合と、遷移金属カチオンとイミドアニオンからなる金属錯体をあらかじめ溶解させ、さらに一般式(1)に示される化合物を溶解させる場合の二つの方法により作製される。

【0059】

電解液15がイミドアニオンと遷移金属イオンを含む場合、充放電によりイミドアニオンと遷移金属との金属錯体が負極表面に形成される(2000年電気化学秋季大会(2000年9月、千葉工業大学、講演番号:2A24)、第41回電池討論会(2000年11月、名古屋国際会議場、講演番号:1E03))。また、イミドアニオンと遷移金属イオンとの金属錯体が含まれる場合、金属錯体をあらかじめ合成し、これを電解液に溶解することで充放電に関係なく前記金属錯体が負極表面に吸着される。このイミドアニオンを含んだ金属錯体は電解液中で負極表面上に均一に皮膜を形成することによって、充電時に均一な電場を整え

、平滑でスムーズなリチウム吸蔵または析出過程を与える。特に、リチウム金属を用いた場合、負極上に生成する皮膜は化学的、物理的に強固かつ低抵抗なものとなる。

【0060】

イミドアニオンと遷移金属イオンとの金属錯体と、一般式(1)で示される二つの化合物が負極表面に存在するようになる。添加するイミド塩によって生成する金属錯体や、イミド塩と遷移金属によって形成される金属錯体は、反応性のない部位に吸着することによって安定化皮膜を形成し、リチウムイオン伝導を行う。

【0061】

また、本実施形態に係る二次電池の電解液で重要な添加物である一般式(1)で示される化合物は、負極表面での不働態皮膜形成に寄与し、結果として溶媒分子の分解を抑制する。また、一般式(1)に示される化合物では負極や電解液に存在する微量の水分と反応し水分除去に有効である。

【0062】

電解液15に含まれるイミドアニオンは、たとえば、 $-N(C_nF_{2n+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$ (ただし、 n 、 m は独立した1以上6以下の自然数である。)で示される化合物とすることができる。特に、アルミ腐食抑制の点からパーフルオロエチルスルフォニルイミドアニオン $[-N(C_2F_5SO_2)]$ が好ましい。

【0063】

また、遷移金属としては、ランタノイド系遷移金属であることが好ましく、特に、ユーロピウム(Eu)、ネオジウム(Nd)、エルビウム(Er)またはホルミウム(Ho)のいずれかもしくはこれらの混合物とすることが好ましい。これは、Eu、Nd、Er、Hoの酸化還元電位が黒鉛、合金、リチウム金属のそれと同じもしくは近く、リチウムよりも0V~0.8V高い電位で還元可能であることによる。このように負極活物質の酸化還元電位と近い金属を選択し、これらと安定な錯体を形成するアニオンを選ぶことにより、これらの金属が容易に還元されなくなる。従って、本実施形態で示したランタノイド系遷移金属カチオン

とイミドアニオンからなる錯体は、負極と電解液の界面により安定に存在することができる。

【0064】

イミド化合物と遷移化合物を溶解させ、さらに前記一般式(1)で示される化合物を溶解させる場合、電解液に含まれるイミド化合物や遷移金属は、特に限定されないが、好ましくは電解液全体に対して、0.005wt%以上10wt%以下の濃度とすることが好ましい。0.005wt%以上とすることにより、電極表面全体に添加剤の効果が行き渡り、負極表面での皮膜形成に十分な効果が発揮される。好ましくは、0.05wt%以上とすることができる。また、10wt%以下とすることにより、電解液の粘性の増大が抑えられるため、電解液の抵抗を小さくすることができる。好ましくは、5wt%以下とすることができる。このとき、電解液全体に含まれるスルホン酸無水物は0.01以上10wt%以下であることが好ましい。0.01wt%以上とすることにより、電極全体に添加剤の効果が行き渡らせることができる。また、10wt%以下とすることにより、電解液の粘性の増大が抑えられるため、電解液の抵抗を小さくすることができる。

【0065】

また、遷移金属カチオンとイミドアニオンからなる金属錯体をあらかじめ溶解させ、さらに前記一般式(1)で示される化合物を溶解させる場合、電解液に含まれる金属錯体は、特に限定されないが、同様の理由から、電界液全体に対して、0.005wt%以上10wt%以下の濃度とすることが好ましい。また、このとき、電解液全体に占めるスルホン酸無水物は、同様の理由から、0.01wt%以上10wt%以下の濃度とすることが好ましい。

【0066】

また、電解液15に、ビニレンカーボネート(VC)またはその誘導体を添加することにより、二次電池のサイクル特性や抵抗上昇抑制効果の改善を図ることができる。VCまたはその誘導体は、たとえば、特開平4-169075号公報、特開平7-122296号公報、特開平8-45545号公報、特開平5-82138号公報、特開平5-74486号公報、特開平6-52887号公報、

特開平11-260401号公報、特開2000-208169号公報、特開2001-35530号公報、特開2000-138071号公報に示される化合物を適宜使用することができる。

【0067】

VCまたはその誘導体の添加量は、電解液全体の0.01wt%以上10wt%以下とであることが好ましい。0.01wt%以上とすることにより、サイクル特性を好適に発揮させることができ、さらに高温化での保存時の抵抗上昇を抑制することも可能となる。10wt%以下とすることにより、電解液の抵抗値を低くすることができる。

【0068】

本実施形態の二次電池用電解液において、さらに電解質としてリチウム塩を含む構成とすることができる。こうすることにより、リチウムイオンを移動物質とすることができるため、電池特性を向上させることができる。リチウム塩としてたとえばリチウムイミド塩、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (n, m は自然数)の中から選択された一以上の物質を含む構成とすることができる。また、特に LiPF_6 または LiBF_4 を用いることが好ましい。これらを用いることにより、リチウム塩の電気伝導率を高めることができ、二次電池のサイクル特性をさらに向上させることができる。

【0069】

電解液15は、非プロトン性溶媒として、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類およびそれらのフッ素誘導体、からなる群から選択された一以上の溶媒を含むことができる。

【0070】

具体的には、たとえばプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネート

(DPC)等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1,2-エトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、3-メチルー2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、N-メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステル、メチルー2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート、メチルー2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート、モノフルオロメチルエチレンカーボネート、ジフルオロメチルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、モノフルオロエチレンカーボネートなどのうち、一種または二種以上を混合して使用することができる。

【0071】

図1の二次電池において、負極活物質を含有する層13に用いる負極活物質には、たとえばリチウム金属、リチウム合金、おとびリチウムを吸蔵、放出できる材料、からなる群から選択される一または二以上の物質を用いることができる。リチウムイオンを吸蔵、放出する材料としては、炭素材料または酸化物を用いることができる。

【0072】

炭素材料としては、リチウムを吸蔵する黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブなど、あるいはこれらの複合酸化物を用いることができる。このうち、特に黒鉛材料または非晶質炭素であることが好ましい。特に、黒鉛材料は、電子伝導性が高く、銅などの金属からなる集電体との接着性と電圧平坦性がすぐれており、高い処理温度によって形成されるため含有不純物が少なく、負極性能の向上有利に働くため、好ましい。

【0073】

また、酸化物としては、酸化シリコン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、リン酸、ホウ酸のいずれか、あるいはこれらの複合物を用いてもよく、特に酸化シリコンを含むことが好ましい。構造としてはアモルファス状態であることが好ましい。これは、酸化シリコンが安定で他の化合物との反応を引き起こさないため、またアモルファス構造が結晶粒界、欠陥といった不均一性に起因する劣化を導かないためである。成膜方法としては、蒸着法、CVD法、スパッタリング法などの方法を用いることができる。

【0074】

リチウム合金とは、リチウムおよびリチウムと合金形成可能な金属により構成される。たとえば、Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、Laなどの金属とリチウムとの2元または3元以上の合金により構成される。リチウム金属やリチウム合金としては、特にアモルファス状のものが好ましい。これは、アモルファス構造により結晶粒界、欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくいためである。

【0075】

リチウム金属またはリチウム合金は、融液冷却方式、液体急冷方式、アトマイズ方式、真空蒸着方式、スパッタリング方式、プラズマCVD方式、光CVD方式、熱CVD方式、ゾルーゲル方式、などの適宜な方式で形成することができる。

【0076】

図1の二次電池の負極において、遷移金属カチオンとイミドアニオンからなる錯体を電解質溶液との界面に存在させると、負極は、金属、合金相の体積変化に対する柔軟性、イオン分布の均一性、物理的・化学的安定性にすぐれたものとなるので好ましい。その結果、デンドライト生成やリチウムの微粉化を効果的に防止することができ、サイクル効率と寿命が向上する。

【0077】

また、負極として炭素材料や酸化物材料を用いたときにその表面に存在するダングリングボンドは化学的活性が高く、容易に溶媒を分解させることになる。こ

の表面に、遷移金属カチオンとイミドアニオンからなる錯体を吸着させることによって、溶媒の分解が抑制され、不可逆容量が大きく減少するため、充放電効率が高く維持することができる。

【0078】

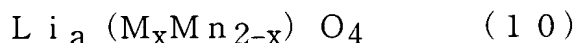
さらに、皮膜が機械的に壊れた際には、その壊れた箇所において、負極表面のリチウムと負極表面に吸着した上記イミドアニオンとの反応性生物であるフッ化リチウムが、皮膜を修復する機能を有しており、皮膜が破壊された後においても、安定な表面化合物の生成を導く効果を有している。

【0079】

本実施形態において、正極活物質としては、たとえば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有複合酸化物があげられ、これらのリチウム含有複合酸化物の遷移金属部分を他元素で置き換えたものでもよい。

【0080】

また、金属リチウム対極電位で4.5V以上にプラトーを有するリチウム含有複合酸化物を用いることもできる。リチウム含有複合酸化物としては、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物、オリビン型リチウム含有複合酸化物、逆スピネル型リチウム含有複合酸化物等が例示される。リチウム含有複合酸化物は、たとえば下記一般式(10)で表される化合物とすることができる。



ただし、上記式(10)において、 $0 < x < 2$ 、 $0 < a < 1.2$ である。Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびCuよりなる群から選ばれる少なくとも一種である。

【0081】

本実施形態の二次電池における正極は、これらの活物質を、カーボンブラック等の導電性物質、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)等の結着剤とともにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤中に分散混練し、これをアルミニウム箔等の基体上に塗布することにより得ることができる。

【0082】

図1の二次電池は、乾燥空気または不活性ガス雰囲気において、負極および正

極を、セパレータを介して積層、あるいは積層したものを捲回した後に、電池缶や、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等の外装体に収容し、上記一般式(1)で示される化合物を含む電解液を含浸させる。そして、外装体を封止または封止後に、二次電池の充電を行うことにより、負極上に皮膜を形成させることができる。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムが用いられる。

【0083】

本実施形態に係る二次電池の形状としては、特に制限はないが、たとえば、円筒型、角型、ラミネート外装型、コイン型などがあげられる。

【0084】

【実施例】

(実施例1)

(電池の作製)

本実施例の電池の作製について説明する。正極集電体として厚み $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を用い、正極活物質として LiMn_2O_4 を用いた。また負極として、厚み $10\mu\text{m}$ の銅箔を負極集電体とし、この上に負極活物質としてリチウム金属を厚み $20\mu\text{m}$ 蒸着したものをを用いた。また、電解質溶液は、溶媒としてECとDECの混合溶媒(体積比:30/70)を用い、支持電解質として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (以下、 LiBETI と略記)を 1mol L^{-1} 溶解し、さらに、上記表1に記載の化合物No. 1を電解液中に1wt%含まれるように加えた。そして、負極と正極とをポリエチレンからなるセパレータを介して積層し、ラミネート外装型二次電池を作製した。

【0085】

(充放電サイクル試験)

温度 20°C において、充電レート 0.05C 、放電レート 0.1C 、充電終止電圧 4.2V 、放電終止電圧 3.0V 、リチウム金属負極の利用率(放電深度)は33%とした。容量維持率(%)は400サイクル後の放電容量(mAh)を、10サイクル目の放電容量(mAh)で割った値である。サイクル試験で得られた結果を下記表2に示す。

【0086】

(実施例 2～4)

実施例 1 において、化合物 No. 1 の代わりに、表 2 に示す化合物を用いる他は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 1 と同様に電池の特性を調べた。結果を表 2 に示す。

【0087】

(比較例 1)

実施例 1 において、化合物 No. 1 を添加しない他は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 1 と同様に電池の特性を調べた。結果を表 2 に示す。

【0088】

(比較例 2)

実施例 1 において、化合物 No. 1 に代えて 1, 3-プロパンスルトン (1, 3-P S) を用いる他は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 1 と同様に電池の特性を調べた。結果を表 2 に示す。

【0089】

【表 2】

表2

	負極活物質	溶媒	一般式(1)で示される化合物	容量維持率(%) 400サイクル
実施例1	Li金属	EC/DEC	化合物No.1	86.7
実施例2	Li金属	EC/DEC	化合物No.4	83.1
実施例3	Li金属	EC/DEC	化合物No.9	82.9
実施例4	Li金属	EC/DEC	化合物No.12	81.4
比較例1	Li金属	EC/DEC	なし	45.6
比較例2	Li金属	EC/DEC	1,3-PS	57.5

【0090】

実施例 1～4 に示した電池は、比較例 1、2 と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性が改善していることが確認された。

【0091】

(実施例 5)

実施例 1 において、支持電解質として Li B E T I に代えて Li P F₆ を用い

、負極として、黒鉛粉末に結着材としてN-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンと導電付与材を混合しペースト状にしたものを銅箔に塗布し、乾燥させたものを用いた。本実施例では、円筒型二次電池を作製した。以下、実施例1と同様に電池の特性を調べた。結果を表3に示す。

【0092】

(実施例6～8)

実施例5において、化合物No. 1に代えて表3に示す化合物を用いる他は、実施例5と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例5と同様に電池の特性を調べた。結果を表3に示す。

【0093】

(比較例3)

実施例5において、化合物No. 1を添加しない他は、実施例5と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例5と同様に電池の特性を調べた。結果を表3に示す。

【0094】

【表3】

表3

	負極活物質	溶媒	一般式(1)で示される化合物	容量維持率(%) 400サイクル
実施例5	黒鉛	EC/DEC	化合物No.1	89.4
実施例6	黒鉛	EC/DEC	化合物No.4	85.2
実施例7	黒鉛	EC/DEC	化合物No.9	85.0
実施例8	黒鉛	EC/DEC	化合物No.12	83.9
比較例3	黒鉛	EC/DEC	なし	78.5

【0095】

実施例5～8に示した電池は、比較例3と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性が改善していることが確認された。

【0096】

(実施例9)

実施例5において、黒鉛に代えて非晶質炭素を用い、電解液の主溶媒をPC/EC/DEC(体積比:20/20/60)とする他は、実施例5と同様にして

二次電池を作製した。以下、実施例 5 と同様に電池の特性を調べた。結果を表 4 に示す。

【0097】

(実施例 10～12)

実施例 9 において、化合物 No. 1 に代えて表 4 に示す化合物を用いる他は、実施例 9 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 9 と同様に電池の特性を調べた。結果を表 4 に示す。

【0098】

(比較例 4)

実施例 9 において、化合物 No. 5 を添加しない他は、実施例 9 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 9 と同様に電池の特性を調べた。結果を表 4 に示す。

【0099】

【表 4】

表4

	負極活物質	溶媒	一般式(1)で示される化合物	容量維持率(%) 400サイクル
実施例9	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.1	89.8
実施例10	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.4	85.8
実施例11	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.9	84.4
実施例12	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.12	82.5
比較例4	非晶質炭素	PC/EC/DEC	なし	76.3

【0100】

実施例 9～12 に示した電池は、比較例 4 と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性が改善していることが確認された。

【0101】

(実施例 13)

実施例 1 において、電解液にさらに 1, 3-プロパンスルトン（以下、1, 3-P S と略記）が 1 w t % 含まれるようにする他は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 1 と同様に電池の特性を調べた。結果を表 5 に示す。

【0102】

(実施例 14～16)

実施例 13 において、化合物 No. 1 に代えて表 5 に示す化合物を用いる他は、実施例 13 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 13 と同様に電池の特性を調べた。結果を表 5 に示す。

【0103】

【表 5】

表5

	負極活物質	溶媒	一般式(1)で示される化合物	左記以外の添加剤	容量維持率(%) 400サイクル
実施例13	Li金属	EC/DEC	化合物No.1	1,3-PS	90.9
実施例14	Li金属	EC/DEC	化合物No.4	1,3-PS	87.5
実施例15	Li金属	EC/DEC	化合物No.9	1,3-PS	87.2
実施例16	Li金属	EC/DEC	化合物No.12	1,3-PS	85.8
比較例1	Li金属	EC/DEC	なし	なし	45.6

【0104】

実施例 13～16 に示した電池は、実施例 1～4 および比較例 1 と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性が改善していることが確認された。これは、添加剤として使用した一般式(1)で示される化合物と 1, 3-PS との複合効果によるものである。

【0105】

(実施例 17)

実施例 5 において、電解液にさらに 1, 3-プロパンスルトン（以下、1, 3-PS と略記）が 1 wt % 含まれるようにする他は、実施例 5 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 5 と同様に電池の特性を調べた。結果を表 6 に示す。

【0106】

(実施例 18～20)

実施例 17 において、化合物 No. 1 に代えて表 6 に示す化合物を用いる他は、実施例 17 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 17 と同様に電池の特性を調べた。結果を表 6 に示す。

【0107】

【表 6】

表6

	負極活物質	溶媒	一般式(1)で示される化合物	左記以外の添加剤	容量維持率(%) 400サイクル
実施例17	黒鉛	EC/DEC	化合物No.1	1,3-PS	90.6
実施例18	黒鉛	EC/DEC	化合物No.4	1,3-PS	87.5
実施例19	黒鉛	EC/DEC	化合物No.9	1,3-PS	86.9
実施例20	黒鉛	EC/DEC	化合物No.12	1,3-PS	85.9
比較例3	黒鉛	EC/DEC	なし	なし	78.5

【0108】

実施例17～20に示した電池は、実施例5～8および比較例3と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性が改善していることが確認された。これは、添加剤として使用した一般式(1)で示される化合物と1,3-PSとの複合効果によるものである。

【0109】

(実施例21)

実施例9において、電解液にさらに1,3-プロパンスルトン(以下、1,3-PSと略記)が1wt%含まれるようにする他は、実施例9と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例9と同様に電池の特性を調べた。結果を表7に示す。

【0110】

(実施例22～24)

実施例21において、化合物No.1に代えて表7に示す化合物を用いる他は、実施例21と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例21と同様に電池の特性を調べた。結果を表7に示す。

【0111】

【表 7】

表7

	負極活物質	溶媒	一般式(1)で示される化合物	左記以外の添加剤	容量維持率(%) 400サイクル
実施例21	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.1	1,3-PS	90.7
実施例22	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.4	1,3-PS	87.8
実施例23	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.9	1,3-PS	86.8
実施例24	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.12	1,3-PS	84.6
比較例4	非晶質炭素	PC/EC/DEC	なし	なし	76.3

【0112】

実施例 21～24 に示した電池は、実施例 9～12 および比較例 4 と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性が改善していることが確認された。これは、添加剤として使用した一般式 (1) で示される化合物と 1, 3-P S との複合効果によるものである。

【0113】

(実施例 25～28)

実施例 9 において、電解液にさらに CF_3SO_3^- アニオンを持つ表 8 に示すランタニド系遷移金属イオンの塩が 0.3 wt % 含まれるようにする他は、実施例 9 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 9 と同様に電池の特性を調べた。結果を表 8 に示す。

【0114】

【表 8】

表 8

	負極活物質	溶媒	遷移金属イオン	一般式 (1) で示される化合物	容量維持率 (%) 400 サイクル
実施例 25	非晶質炭素	PC/EC/DEC	Eu^{3+}	化合物 No.1	91.2
実施例 26	非晶質炭素	PC/EC/DEC	Ho^{3+}	化合物 No.1	90.3
実施例 27	非晶質炭素	PC/EC/DEC	Nd^{3+}	化合物 No.1	89.6
実施例 28	非晶質炭素	PC/EC/DEC	Er^{3+}	化合物 No.1	89.4
比較例 4	非晶質炭素	PC/EC/DEC	なし	なし	76.3

【0115】

実施例 25～28 の電池は、いずれも比較例 4 および実施例 9 と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性が改善していることが確認された。

【0116】

(実施例 29～32)

実施例 9 において、電解液にさらに表 9 に示すランタニド系遷移金属錯体が 0.1 wt % 含まれるようにする他は、実施例 9 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 9 と同様に電池の特性を調べた。結果を表 9 に示す。

【0117】

【表 9】

表9

	負極活物質	溶媒	金属錯体	一般式(1)で示される化合物	容量維持率(%) 400サイクル
実施例29	非晶質炭素	PC/EC/DEC	$\text{Eu}[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	化合物No.1	91.8
実施例30	非晶質炭素	PC/EC/DEC	$\text{Ho}[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	化合物No.1	90.9
実施例31	非晶質炭素	PC/EC/DEC	$\text{Nd}[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	化合物No.1	90.6
実施例32	非晶質炭素	PC/EC/DEC	$\text{Er}[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	化合物No.1	90.1
比較例4	非晶質炭素	PC/EC/DEC	なし	なし	76.3

【0118】

実施例29～32の電池は、いずれも比較例4および実施例9と比べ、サイクル特性が改善されたことが確認された。

【0119】

(実施例33)

実施例9において、電解液にさらにビニレンカーボネート（以下、VCと略記）が1wt%含まれるようにする他は、実施例9と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例9と同様に電池の特性を調べた。結果を表10に示す。

【0120】

(実施例34～36)

実施例33において、化合物No. 5に代えて表10に示す化合物を用いる他は、実施例33と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例33と同様に電池の特性を調べた。結果を表10に示す。

【0121】

【表 10】

表10

	負極活物質	溶媒	一般式(1)で示される化合物	左記以外の添加剤	容量維持率(%) 400サイクル
実施例33	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.1	VC	90.6
実施例34	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.4	VC	88.5
実施例35	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.9	VC	88.3
実施例36	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.12	VC	86.2
比較例4	非晶質炭素	PC/EC/DEC	なし	なし	76.3

【0122】

実施例33～36に示した電池は、比較例4や実施例9～12と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性が改善し

ていることが確認された。

【0123】

(実施例 37)

実施例 9 において、電解液にさらにビニレンカーボネート（以下、VC と略記）と 1, 3-PS がそれぞれ 1 wt % 含まれるようにする他は、実施例 9 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 9 と同様に電池の特性を調べた。結果を表 11 に示す。

【0124】

(実施例 38～40)

実施例 37 において、化合物 No. 1 に代えて表 11 に示す化合物を用いる他は、実施例 37 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 37 と同様に電池の特性を調べた。結果を表 11 に示す。

【0125】

【表 11】

表 11

	負極活物質	溶媒	一般式(1)で示される化合物	左記以外の添加剤	容量維持率(%) 400サイクル
実施例37	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.1	VC+1, 3-PS	91.9
実施例38	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.4	VC+1, 3-PS	89.9
実施例39	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.9	VC+1, 3-PS	88.7
実施例40	非晶質炭素	PC/EC/DEC	化合物No.12	VC+1, 3-PS	87.2
比較例4	非晶質炭素	PC/EC/DEC	なし	なし	76.3

【0126】

実施例 37～40 に示した電池は、比較例 4 や実施例 9～12 および実施例 33～36 と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性が改善していることが確認された。これは、一般式(1)で示す化合物と VC と 1, 3-PS との複合効果によるものである。

【0127】

(実施例 41)

電解液の添加剤として化合物 No. 1 に示す化合物を用いて、実施例 9 と同様の二次電池を作製した。本実施例では、保存放置における二次電池の抵抗値を測定した。まず作製した二次電池の充電および放電を 20℃において 1 回ずつ行っ

た。この時の充電電流および放電電流は一定であり、この際の放電容量を初期容量としその際の抵抗を初期抵抗とした。その後、定電流定電圧で所定の電圧まで 2.5 時間の放電後、45℃、60℃の条件下で90日間放置した。放置後、20℃において再度定電流で放電操作を行い、続いて同じく定電流で充電、放電をもう一度繰り返し、充電時の抵抗と容量を測定した。初期抵抗を1とし、90日保存後の抵抗値を相対値（45℃または60℃保存）で示した結果と、60℃保存後の容量維持率（90日後の放電容量／初期放電容量）の結果を表12に示す。

【0128】

（実施例42～47）

電解液に含まれる添加物として表12に示す化合物を用いて、実施例9と同様にして二次電池を作製し、実施例41と同様の評価を行った。結果を表12に示す。

【0129】

（比較例5）

電解液に含まれる添加物として、1,3-PSを用いる以外は、実施例41と同様に二次電池を作製し、実施例41と同様の評価を行った。結果を表12に示す。

【0130】

【表12】

表12

	一般式(1)で示される 化合物	90日後の抵抗上昇率 (45℃保存)	90日後の抵抗上昇率 (60℃保存)	90日後の容量維持率 (60℃保存)
実施例41	化合物No. 1	1.05	1.18	0.84
実施例42	化合物No. 4	1.08	1.21	0.83
実施例43	化合物No. 9	1.09	1.23	0.83
実施例44	化合物No. 12	1.09	1.24	0.82
実施例45	化合物No. 2	1.10	1.26	0.82
実施例46	化合物No. 17	1.10	1.25	0.82
実施例47	化合物No. 18	1.11	1.26	0.81
比較例5	1,3-PS	1.45	1.61	0.75

【0131】

表12より、実施例41～47の電池はいずれも従来の1,3-PSを添加し

た比較例 5 の電池と比べ、各温度での抵抗上昇率が小さく、抵抗の上昇が抑制されていることが判明した。特に、60℃下での抵抗上昇の抑制が顕著であった。また、容量維持率は比較例 5 と比較して顕著に向上している。

【0132】

(実施例 48)

電解液の添加物として化合物 No. 1 を用いて、実施例 33 と同じ二次電池を作製し、実施例 41 と同様に評価した。結果を表 13 に示す。

【0133】

(実施例 49～54)

添加物としてとして表 13 に示す化合物を用いて、実施例 33 と同様にして二次電池を作製した。作製した二次電池を実施例 48 と同様に評価した。結果を表 13 に示す。

【0134】

(比較例 6)

電解液に含まれる添加物として 1, 3-P S を用いる以外は、実施例 48 と同様にして二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 13 に示す。

【0135】

【表 13】

表13

	一般式(1)で示される 化合物	90日後の抵抗上昇率 (45℃保存)	90日後の抵抗上昇率 (60℃保存)	90日後の容量維持率 (60℃保存)
実施例48	化合物No. 1	1.01	1.14	0.88
実施例49	化合物No. 4	1.05	1.19	0.86
実施例50	化合物No. 9	1.03	1.18	0.86
実施例51	化合物No. 12	1.05	1.20	0.86
実施例52	化合物No. 2	1.02	1.17	0.85
実施例53	化合物No. 17	1.03	1.20	0.84
実施例54	化合物No. 18	1.05	1.22	0.84
比較例 6	1,3-PS	1.21	1.55	0.76

【0136】

表 13 より、実施例 48～54 の電池はいずれも従来の 1, 3-P S を添加した比較例 6 と比べ、各温度での抵抗上昇率が抑制されていることが判明した。特に、60℃下での抵抗上昇の抑制が顕著であった。また、容量維持率は比較例 6

と比較して顕著に向上している。

【0137】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、非プロトン性溶媒に、少なくとも上記一般式（1）に示す化合物が含まれる電解液を使用して二次電池を作製した場合に、二次電池の電解液の溶媒の分解を抑制する技術が実現される。また、本発明によれば、二次電池のサイクル寿命を向上させる技術が実現される。また、本発明によれば、二次電池の抵抗上昇の抑制や、容量維持率の向上等の保存特性を優れたものとする技術が実現される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

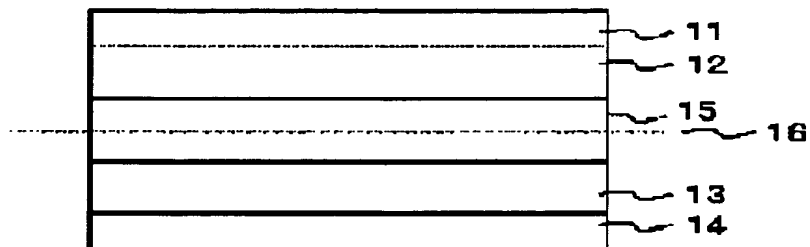
本実施形態に係る二次電池の概略構成図である。

【符号の説明】

- 11 正極集電体
- 12 正極活物質を含有する層
- 13 負極活物質を含有する層
- 14 負極集電体
- 15 電解液
- 16 多孔質セパレータ

【書類名】 図面

【図 1】



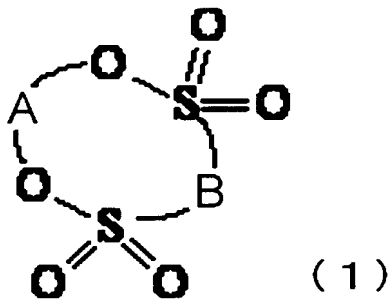
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 二次電池の電解液の溶媒の分解を抑制する技術を提供する。また、二次電池のサイクル寿命を向上させる技術を提供する。また、二次電池の抵抗上昇の抑制や、容量維持率の向上等の保存特性を優れたものとする技術を提供する。

【解決手段】 非プロトン性溶媒と、下記一般式（1）で示される化合物とを含む電解液 15 を用いる。

【化 1】



（ただし、上記一般式（1）において、Aは、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基、カルボニル基、スルフィニル基、置換もしくは無置換の炭素数1～6のフルオロアルキレン基、エーテル結合を介してアルキレン単位またはフルオロアルキレン単位が結合した炭素数2～6の2価の基を示し、Bは置換もしくは無置換のアルキレン基を示す。）

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 5 2 5 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 3 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

氏 名

日本電気株式会社